DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015273541

1

WPI Acc No: 2003-334472/\*200332\*

Cyclodextrin is used in production of cosmetic and dermatological compositions to give improved inorganic pigment distribution on the skin

Patent Assignee: BEIERSDORF AG (BEIE )

Inventor: BORMANN A; HARGENS B; LANZENDOERFER G; MAX H; NIELSEN J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

<u>Patent No</u> Kind Date Applicat No Kind Date Week <u>DE 10141683</u> Al 20030306 DE 1041683 A 20010825 200332 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1041683 A 20010825 Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes DE 10141683 A1 29 A61K-007/00

Abstract (Basic): \*DE 10141683\* A1

NOVELTY - Use is claimed of a cyclodextrin in the production of cosmetic and dermatological compositions giving improved inorganic pigment distribution on the skin, the combination also acting to give compositions with reduced stickiness or greasiness (also claimed).

USE - Among the exemplified compositions are O/W and W/O emulsions, gels, tonics and lip-, foundation- and sunscreen-sticks.

ADVANTAGE - Not only is the pigment distribution improved, but the stability of O/W emulsions with high electrolyte concentrations is also improved.

pp; 29 DwgNo 0/0 Derwent Class: D21; E13

International Patent Class (Main): A61K-007/00



(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:

A 61 K 7/00

# ® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

# ® Offenlegungsschrift

® DE 101 41 683 A 1

(2) Aktenzeichen:

101 41 683.0

2 Anmeldetag:

25. 8.2001

(3) Offenlegungstag:

6. 3.2003

(1) Anmelder:

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

② Erfinder:

Hargens, Birgit, 20257 Hamburg, DE; Nielsen, Jens, 24558 Henstedt-Ulzburg, DE; Bormann, Angelika, 22041 Hamburg, DE; Lanzendörfer, Ghita, Dr., 22087 Hamburg, DE; Max, Heiner, Dr., 22529 Hamburg, DE (5) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 199 41 769 A1 DE 198 42 766 A1

DE 198 42 669 A1

DE 197 18 318 A1 FR 27 56 487 A1 GB 21 73 400 A

WO 98 56 340 A1 WO 98 18 439 A1

JP Patent Abstracts of Japan:

11279206 A;

10152417 A;

10152416 A;

09216815 A;

05194153 A;

#### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (3) Verwendung von Cyclodextrinen zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von anorganischen Pigmenten auf der Haut sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an Cyclodextrinen und anorganischen Pigmenten
- Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem Füllstoff auf der Haut sowie die Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Füllstoff zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit.



#### Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Cyclodextrinen zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von Anorganischen Pigmenten auf der Haut sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an Cyclodextrinen und Anorganischen Pigmenten.

[0002] Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letzlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet. Mit etwa einem Zehntel der Gesamtdicke ist sie gleichzeitig die dünnste Schicht der Haut.

[0003] Die Epidermis ist ein stratifiziertes Gewebe, in dem die äußere Schicht, die Hornschicht (Stratum corneum), den für die Barrierefunktion bedeutenden Teil darstellt. Das heute in der Fachwelt anerkannte Hautmodell von Elias (P. M. Elias, Structure and Function of the Stratum Corneum Permeability Barrier, Drug Dev. Res. 13, 1988, 97–105) beschreibt die Hornschicht als Zwei-Komponenten-System, ähnlich einer Ziegelsteinmauer (Ziegelstein-Mörtel-Mödell). In diesem Modell entsprechen die Hornzellen (Korneozyten) den Ziegelsteinen, die komplex zusammengesetzte Lipidmembran in den Interzellularräumen entspricht dem Mörtel. Dieses System stellt im wesentlichen eine physikalische Barriere gegen hydrophile Substanzen dar, kann aber aufgrund seiner engen und mehrschichtigen Struktur gleichermaßen auch von lipophilen Substanzen nur schwer passiert werden.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen mit vermindertem Klebrigkeitsgefühl, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von Wirkstoffen zur Herabminderung des Klebrigkeitsgefühles kosmetischer Zubereitungen.

[0005] Außer ihrer Barrierewirkung gegen externe chemische und physikalische Einflüsse tragen die epidermalen Lipide auch zum Zusammenhalt der Hornschicht bei und haben Einfluß auf die Hautglätte. Im Gegensatz zu den Talgdrüsenlipiden, die keinen geschlossenen Film auf der Haut ausbilden, sind die epidermalen Lipide über die gesamte Hornschicht verteilt.

[0006] Das äußerst komplexe Zusammenwirken der feuchtigkeitsbindenden Substanzen und der Lipide der oberen Hautschichten ist für die Regulation der Hautfeuchte sehr wichtig. Daher enthalten Kosmetika in der Regel, neben ausgewogenen Lipidabmischungen und Wasser, wasserbindende Substanzen.

[0007] Neben der chemischen Zusammensetzung ist jedoch auch das physikalische Verhalten dieser Substanzen von Bedeutung. Daher ist die Entwicklung von sehr gut bioverträglichen Emulgatoren bzw. Tensiden wünschenswert. Damit formulierte Produkte unterstützen die flüssigkristalline Organisation der Interzellularlipide des Stratum Corneums und verbessern so die Barriereeigenschaften der Hornschicht. Besonders vorteilhaft ist es, wenn deren Molekülbestandteile aus natürlicherweise in der Epidermis vorkommenden Substanzen bestehen.

[0008] Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

[0009] Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

[0010] Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

[0011] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

[0012] Übliche kosmetische Darreichungsformen sind Emulsionen. Darunter versteht man im allgemeinen ein heterogenes System aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. Die eine liegt dabei in Form von Tröpfchen vor (disperse oder innere Phase), während die andere Flüssigkeit eine kontinuierliche (kohärente oder innere Phase) bildet. Seltenere Darreichungsformen sind multiple Emulsionen, also solche, welche in den Tröpfchen der dispergierten (oder diskontinuierlichen) Phase ihrerseits Tröpfchen einer weiteren dispergierten Phase enthalten, z. B. W/O/W-Emulsionen und O/W/O-Emulsionen.

[0013] Neuere Erkenntnisse führten in letzter Zeit zu einem besseren Verständnis praxisrelevanter kosmetischer Emulsionen. Dabei geht man davon aus, daß die im Überschuß eingesetzten Emulgatorgemische lamellare flüssigkristalline Phasen bzw. kristalline Gelphasen ausbilden. In der Gelnetzwerktheorie werden Stabilität und physikochemische Eigenschaften solcher Emulsionen auf die Ausbildung von viskoelastischen Gelnetzwerden zurückgeführt.

[0014] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

[0015] Um die Metastabilität von Emulsionen gewährleisten zu können, sind in der Regel grenzflächenaktive Substanzen, also Emulgatoren, nötig. An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren völlig unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen. So ist bekannt, daß bei manchen besonders empfindlichen

s lichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen. So ist bekannt, daß bei manchen besonders empfindlichen Personen bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren und gleichzeitige Einwirkung von Sonnenlicht ausgelöst werden.

[0016] Es ist möglich, emulgatorfreie Zubereitungen herzustellen, welche beispielsweise in einer wäßrigen Phase dis-

pergierte Öltröpfchen, ähnlich einer O/W-Emulsion, aufweisen. Voraussetzung dafür kann sein, daß die kontinuierliche wäßrige Phase ein die dispergierte Phase stabilisierendes Gelgerüst aufweist und andere Umstände mehr. Solche Systeme werden gelegentlich Hydrodispersionen oder Oleodispersionen genannt, je nachdem, welches die disperse und welches die kontinuierliche Phase darstellt.

[0017] Es ist für die kosmetische Galenik aber weder nötig noch möglich, auf Emulgatoren ganz zu verzichten, zumal eine gewisse Auswahl an besonders milden Emulgatoren existiert. Allerdings besteht ein Mangel des Standes der Technik an einer befriedigend großen Vielfalt solcher Emulgatoren, welche dann auch das Anwendungsspektrum entsprechend milder und hautverträglicher kosmetischer Zubereitungen deutlich verbreitern würde.

[0018] So war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen mit hervorragenden hautpflegenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

10

15

30

65

[0019] Ein Nachteil insbesondere von O/W-Emulsionen ist oft deren mangelnde Stabilität gegenüber höheren Elektrolytkonzentrationen, was sich in Phasentrennung äußert. Dies kann zwar auch bei W/O-Emulsionen gelegentlich zu Problemen führen, tritt dort aber bei weitem nicht so in den Vordergrund wie bei O/W-Systemen. Zwar läßt sich diesen oft durch geeignete Wahl des Emulgatorsystems in gewissem Maße Abhilfe schaffen, es treten dann aber ebenso oft andere Nachteile auf.

[0020] Es ist andererseits oft wünschenswert, bestimmte Elektrolyte einzusetzen, um deren sonstige physikalische, chemische bzw. physiologische Eigenschaften nutzen zu können.

[0021] Üblicherweise werden die Konzentrationen aller Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in solchen Einheiten wie Gewichts-%, Mol-% und dergleichen angegeben. Aufgrund ihrer mehr oder minder stark ausgeprägten Dissoziation in Kationen und Anionen, oftmals in mehreren Dissoziationsstufen, erscheint es manchmal zweckmäßiger für die Schilderung der vorliegenden Erfindung und ihres technischen Hintergrundes, von der Ionenstärke eines gegebenen Elektrolytes in seiner Lösung auszugehen.

[0022] Die Ionenstärke I einer Elektrolytlösung ist definiert als

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} c_{i} z_{i}^{2}$$

wobei  $c_i$  die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten (in mol/l) und  $z_i$  deren Ladungszahlen darstellen. Die physikalische Einheit der Ionenstärke ist die einer Konzentration (mol/l).

[0023] Eine 1%ige (= 0,17-molare) Kochsalzlösung hat beispielsweise eine Ionenstärke I = 0,17.

[0024] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Lösungswege zu kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen, aufzudecken, welche gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen – bzw. erhöhten Ionenstärken – stabil sind.

[0025] Natürlich ist dem Fachmann eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, stabile O/W-Zubereitungen zur kosmetischen oder dermatologischen Anwendung zu formulieren, beispielsweise in Form von Cremes und Salben, die im Bereich von Raum- bis Hauttemperatur streichfähig sind, oder als Lotionen und Milche, die in diesem Temperaturbereich eher fließfähig sind. Der Stand der Technik kennt allerdings nur wenige Formulierungen, die so dünnflüssig sind, daß sie beispielsweise sprühbar wären.

[0026] Zudem haben dünnflüssige Zubereitungen des Standes der Technik häufig den Nachteil, daß sie instabil, auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind. Dünnflüssige Produkte, in denen beispielsweise stark polare Öle – wie die in handelsüblichen Produkten sonst häufig verwendeten Pflanzenöle – ausreichend stabilisiert sind, gibt es daher zur Zeit auf dem Markt nicht.

[0027] Unter dem Begriff "Viskosität" versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand (Zähigkeit, innere Reibung) entgegenzusetzen. Man definiert heute diese sogenannte dynamische Viskosität nach  $\eta = t/D$  als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung. Für newtonsche Flüssigkeiten ist  $\eta$  bei gegebener Temperatur eine Stoffkonstante mit der SI-Einheit Pascalsekunde (Pa·s).

[0028] Der Quotient  $v = \eta/\rho$  aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit wird als kinematische Viskosität  $\nu$  bezeichnet und in der SI-Einheit m<sup>2</sup>/s angegeben.

[0029] Als Fluidität ( $\phi$ ) bezeichnet man den Kehrwert der Viskosität ( $\phi = 1/\eta$ ). Bei Salben und dergleichen wird der Gebrauchswert unter anderem mitbestimmt von der sogenannten Zügigkeit. Unter der Zügigkeit einer Salbe oder Salbengrundlage oder dergleichen versteht man deren Eigenschaft, beim Abstechen verschieden lange Fäden zu ziehen; dementsprechend unterscheidet man kurz- und langzügige Stoffe.

[0030] Während die graphische Darstellung des Fließverhaltens Newtonscher Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur eine Gerade ergibt, zeigen sich bei den sogenannten nichtnewtonschen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle D (Schergeschwindigkeit?) bzw. der Schubspannung toft erhebliche Abweichungen. In diesen Fällen läßt sich die sogenannte scheinbare Viskosität bestimmen, die zwar nicht der Newtonschen Gleichung gehorcht, aus der sich jedoch durch graphische Verfahren die wahren Viskositätswerte ermitteln lassen.

[0031] Die Fallkörperviskosimetrie ist lediglich zur Untersuchung newtonscher Flüssigkeiten sowie von Gasen geeignet. Sie basiert auf dem Stokes-Gesetz, nach dem für das Fallen einer Kugel durch eine sie umströmende Flüssigkeit die dynamische Viskosität η aus

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_K - \rho_F) \cdot g}{9 \cdot v}$$

bestimmbar ist, wobei

r = Radius der Kugel, v = Fallgeschwindigkeit,  $\rho_K = Dichte der Kugel$ ,  $\rho_{Fl} = Dichte der Flüssigkeit und g = Fallbeschleunigung$ .

[0032] O/W-Emulsionen mit einer geringen Viskosität, die eine Lagerstabilität aufweisen, wie sie für marktgängige Produkte gefordert wird, sind nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig zu formulieren. Dementsprechend ist das Angebot an derartigen Formulierungen äußerst gering. Gleichwohl könnten derartige Formulierungen dem Verbraucher bisher nicht gekannte kosmetische Leistungen bieten.

[0033] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zur Verfügung zustellen, welche eine sehr geringe Viskosität haben und nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

[0034] Die Definition für den HLB-Wert ist für Polyolfettsäureester gegeben durch die Formel I

HLB = 20\*(1 - S/A)

10

[0035] Für eine Gruppe von Emulgatoren, deren hydrophiler Anteil nur aus Ethylenoxideinheiten besteht, gilt die Formel  $\Pi$ 

HLB = E/5

15

wobei

S = Verseifungszahl des Esters,

A = Säurezahl der zurückgewonnen Säure

E = Massenanteil Ethylenoxid (in %) am Gesamtmolekül

20 bedeuten.

[0036] Emulgatoren mit HLB-Werten von 6-8 sind im allgemeinen W/O-Emulgatoren, solche mit HLB-Werten von 8-18 sind im allgemeinen O/W-Emulgatoren.

[0037] Literatur: "Kosmetik – Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel"; W. Umbach (Hrsg.), Georg Thieme Verlag 1988.

5 [0038] Hydrophile Emulgatoren (mit hohen HLB-Werten) sind in der Regel O/W-Emulgatoren. Demgemäß sind hydrophobe oder lipophile Emulgatoren (mit niedrigen HLB-Werten) in der Regel W/O-Emulgatoren.

[0039] Die US-Patentschrift 4,931,210 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von W/O/W-Emulsion, wobei als Emulgatoren Polyglycerinpolyricinoleate verwendet werden.

[0040] Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen "einfachen", also nichtmultiplen Emulsionen liegen im Bereich von ca 1 μm bis ca. 50 μm. Solche "Makroemulsionen" sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchigweißgefärbt und opak. Feinere "Makroemulsionen", deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10<sup>-1</sup> μm bis ca. 1 μm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und opak. Solche "Makroemulsionen" haben für gewöhnlich hohe Viskosität.

[0041] Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca. 10<sup>-2</sup> µm, die allerdings nicht mehr als echte Emulsionen aufzufassen sind, ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

[0042] Der Tröpfchendurchmesser von Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10<sup>-2</sup> µm bis etwa 10<sup>-1</sup> µm. Mikroemulsionen sind transluzent und meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

[0043] Vorteil von Mikroemulsionen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe wesentlich feiner dispers vorliegen können als in der dispersen Phase von "Makroemulsionen". Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sind. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte durch hohe kosmetische Eleganz aus.

[0044] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, diesen Übelständen Abhilfe zu schaffen.

[0045] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche den Zustand der Haut deutlich verbessern, insbesondere die Hautrauhigkeit vermindern.

[0046] Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderrohstoffe, insbesondere Talkum, ein Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, daß dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

50 [0047] Aufgabe war daher, all diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Produkte mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit zur Verfügung gestellt werden. Produkte auf dem Gebiete der pflegenden Kosmetik, der dekorativen Kosmetik und der pharmakologischen Galenik sollten gleichermaßen von den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik befreit werden.

[0048] Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

[0049] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

[0050] Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, daß Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem anorganischen Pigment auf der Haut sowie die Verwendung von Wirkstoffkombinbationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Anorganischen Pigment zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit den Nachteilen des Standes der Technik abhel-

[0051] Die EP 867 175 beschreibt den Einsatz von in y-Cyclodextrin verkapseltem, stabilisiertem Retinol in der Kosmetik. Die EP 392 608 B1 beschreibt feste Konsumproduktzusammensetzung mit Retinol in Cyclodextrin mit kleinem Partikeldurchmesser (auch: US 5,543,157). Die US 5,851,538 und US 5,145,675 beschreiben die Verkapselung von Re-

tinoiden in sogenannten Mikroschwämmchen aus synthetischen Polymeren mit verbesserter Stabilität und reduzierter Irritation beschrieben. Die US 5,855,826 wird die Verkapselung von Retiol in natürlichen Polymeren (z. B. Kollagen, Chitin, Gelatine) beschrieben.

[0052] Diese Schriften konnten indes nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung ebnen.

[0053] Kosmetische und dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, anorganische Pigmente, welche röntgenamorph oder nichtröntgenamorph sind, auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zirkoniums (ZrO<sub>2</sub>), Siliciums (SiO<sub>2</sub>), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cers (z. B. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO<sub>2</sub>.

[0054] Röntgenamorphe Oxidpigmente sind Metalloxide oder Halbmetalloxide, welche bei Röntgenbeugungsexperimenten keine oder keine erkenntliche Kristallstruktur erkennen lassen. Oftmals sind solche Pigmente durch Flammenreaktion erhältlich, beispielsweise dadurch, daß ein Metall- oder Halbmetallhalogenid mit Wasserstoff und Luft (oder reinem Sauerstoff) in einer Flamme umgesetzt wird.

10

30

35

50

55

60

65

[0055] In kosmetischen, dermatologischen oder pharmazeutischen Formulierungen werden röntgenamorphe Oxidpigmente als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel, Fließhilfsmittel, zur Emulsions- und Dispersionsstabilisierung und als Trägersubstanz (beispielsweise zur Volumenerhöhung von feinteiligen Pulvern oder Pudern) eingesetzt.

[0056] Bekannte und in der kosmetischen oder dermatologischen Galenik oftmals verwendete röntgenamorphe Oxidpigmente sind die Siliciumoxide des Typs Aerosil® (CAS-Nr. 7631–86-9. Aerosil®, erhältlich von der Gesellschaft DE-GUSSA, zeichnen sich durch geringe Partikelgröße (z. B. zwischen 5 und 40 nm) aus, wobei die Partikel als kugelförmige Teilchen sehr einheitlicher Abmessung anzusehen sind. Makroskopisch sind Aerosil® als lockere, weiße Pulver erkenntlich. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind röntgenamorphe Siliciumdioxidpigmente besonders vorteilhaft, und unter diesen gerade solche des Aerosil®-Typs bevorzugt.

[0057] Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil® OX50, Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® MOX 80, Aerosil® MOX 170, Aerosil® COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil® R 805, Aerosil® R 812, Aerosil® R 972, Aerosil® R 974, Aerosil® R976.

[0058] Erfindungsgemäß enthalten kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% röntgenamorphe Oxidpigmente.

[0059] Die nichtröntgenamorphen anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d. h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind.

[0060] Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

[0061] Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß

n  $\text{TiO}_2 + \text{m} (\text{RO})_3 \text{Si-R'} \rightarrow \text{n TiO}_2 \text{ (oberfl.)}$ 

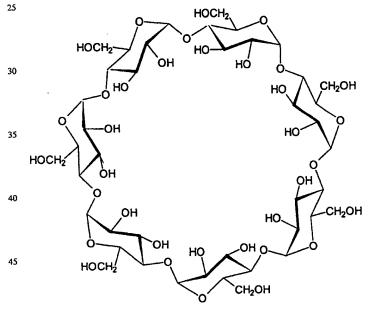
erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

[0062] Vorteilhafte TiO<sub>2</sub>-Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

[0063] Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1–30 Gew.-%, bevorzugt 0,1–10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0064] Cyclodextrine (Cycloamylosen, Cycloglucane) sind in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen an sich bekannt. Oftmals werden diese Substanzen zur "molekularen Verkapselung" verwendet, also als schützende Umhüllung empfindlicher Moleküle. Es handelt sich dabei um 6, 7, 8 oder noch mehr  $\alpha$ -1,4-verknüpfte Glucoseeinheiten, wobei die Cyclohexaamylose ( $\alpha$ -Cyclodextrin) sich durch die Struktur

auszeichnet. Die Cycloheptaamylose ( $\beta$ -Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur



50 aus. Die Cyclooctaamylose (γ-Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur

55

60

aus. Die Cycloenneaamylose (δ-Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur

aus

[0065] Weiterhin können im Rahmen dieses Patentes polar- und unpolar- substituierte Cyclodextrine eingesetzte werden. Hierzu gehören vorzugsweise aber nicht ausschließlich Methyl-, Ethyl- sowie Hydroxypropyl-Cyclodextrin.

[0066] Es ist von Vorteil, das oder die Einschlußverbindungen von Retinoiden, insbesondere Retinol in Cyclodextrinen aus solchen Substanzen zu wählen, wie sie in der EP 867 175 beschrieben werden.

[0067] Es kann ferner erfindungsgemäß günstig sein, den Zubereitungen gemäß der Erfindung Farbstoffe bzw. Farb-

pigmente zuzufügen.

[0068] Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO(OH)) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society

of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe	
	Pigment Green	10006	grün	_
5	Acid Green 1	10020	grün	
	2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfosäure	10316	gelb	
	Pigment Yellow 1	11680	gelb	
10	Pigment Yellow 3	11710	gelb	
	Pigment Orange 1	11725	orange	
15	2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	orange	
	Solvent Red 3	12010	rot	
	1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	rot	
20	Pigment Red 3	12120	rot	

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe	
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	rot	
Pigment Red 112	12370	rot	5
Pigment Red 7	12420	rot	
Pigment Brown 1	12480	braun	10
4-(2'-Methoxy-5'-sulfosäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hy-	12490	rot	10
droxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid			
Disperse Yellow 16	12700	gelb	15
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	gelb	
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	orange	
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-	14700	rot	20
4-sulfosäure			
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-парhthol-4-sulfosäure	14720	rot	
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	rot	2.5
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	orange	
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-	15525	rot	30
hydroxynaphthalin			
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	rot	
1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	rot	35
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	rot	
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	rot	
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot	41
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-	15865	rot	
naphthalin-3-carbonsäure			4:
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	rot	
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	orange	
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	gelb	5
Allura Red	16035	rot	
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	rot	
Acid Orange 10	16230	orange	5.
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	rot	
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	rot	6
· (			•

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
8-Amino-2phenylazo- 1 -naphthol-3,6-disulfosäure	17200	rot
Acid Red 1	18050	rot
Acid Red 155	18130	rot
Acid Yellow 121	18690	gelb
Acid Red 180	18736	rot
Acid Yellow 11	18820	gelb
Acid Yellow 17	18965	gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-	19140	gelb
pyrazolon-3-carbonsäure		
Pigment Yellow 16	20040	gelb
2,6-(4'-Sulfo-2", 4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxy-	20170	orange
benzol		
Acid Black 1	20470	schwar
Acid black i		z
Pigment Yellow 13	21100	gelb
Pigment Yellow 83	21108	gelb
Solvent Yellow	21230	gelb
Acid Red 163	24790	rot
Acid Red 73	27290	rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-	27755	schwar
hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure		
4'-[(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-	28440	schwar
8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure		
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	orange
Food Yellow	40800	orange
trans-ß-Apo-8'-Carotinaldehyd (C <sub>30</sub> )	40820	orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C <sub>30</sub> )-ethylester	40825	orange
Canthaxanthin	40850	orange
Acid Blue 1	42045	blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-	42051	blau
carbinol		

temyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5- clohexadienimin]  cid Blue 7 42080 blau  l-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)- ethylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl)Δ²²²-cyclohexadienimin  cid Green 9 42100 grün  diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl- chsonimmonium  asic Violet 14 42510 violett  asic Violet 2 42520 violett  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium  -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- methyl-fuchsonimmonium  -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium  cid Red 52 45100 rot  -(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz  cid Red 50 45220 rot  -(2'-chethyl-phenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2''-carboxyphenyl)-xantheniumsalz  cid Red 50 4520 rot  -(3-bibromfluorescein 45380 rot  -(4,5,7-Tetrabromfluorescein 45396 orange  -(4,5,7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45410 rot  -(5-Diiofdluorescein 45425 rot  -(4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  -(5-Diiophthalon 47000 gelb	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Accidentic   Ac	4-[(-4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfo-	42053	grün
bial Blue 7	phenyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5-		
I-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)- ethylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl)Δ²-5-cyclohexadienimin cid Green 9  dethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl- chsonimmonium asic Violet 14  asic Violet 2  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -(N-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52  -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50  thenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-Dibromfluorescein -(5-Dibromfluorescein -(5-Circatrachylorescein -(5-Circa	cyclohexadienimin]		
ethylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl)\(\Delta^{2.5}\)-cyclohexadienimin cid Green 9 42100 grün grün dethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl- 42170 grün chsonimmonium asic Violet 14 42510 violett dasic Violet 2 42520 violett 2-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- 42735 blau mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- 44045 blau methyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- 44090 grün aphthofuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)- 45190 violett -(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 52 45100 rot violett -(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 45220 rot methyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb orange (5-Dibromfluorescein 45370 orange violett Dye 45396 orange violett Dye 45396 orange violett Red 98 45405 rot violett N-C-Diiodfluorescein 45410 rot violett rot N-C-Diiodfluorescein 45430 rot violett S-Diiodfluorescein 45430 rot violett 74,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot violett 74,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot violett 74,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot 74,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot 74000 gelb	Acid Blue 7	42080	blau
cid Green 9  iethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl- chsonimmonium  asic Violet 14  asic Violet 2  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium  -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium  -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium  cid Red 52  -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz  cid Red 50  45220  rot thenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure  -(5-Dibromfluorescein  -(4,5,7-Tetrabromfluorescein  -(4,5,7-Tetracholr-2,4,5,7-tetrabromfluorescein  -(4,5,7-Tetraiodfluorescein  -(5-Diiodfluorescein	N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-	42090	blau
iethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl- chsonimmonium asic Violet 14 asic Violet 2  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 thenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-Dibromfluorescein -(4,5,7-Tetrabromfluorescein -(4,5,7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein -(4,5,7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein -(4,5,7-Tetraiodfluorescein	methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl)∆ <sup>2,5</sup> -cyclohexadienimin		
chsonimmonium asic Violet 14 asic Violet 2  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(5-Dibromfluorescein -(5-Dibromfluorescein -(4,5,7-Tetrabromfluorescein -(4,5,7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein -(4,5,7-Tetraiodfluorescein -(4,5,7-Te	Acid Green 9	42100	grün
asic Violet 14 asic Violet 2 -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(2'-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(5-Dibromfluorescein -(5-Dibromfluorescein -(4,5,7-Tetrabromfluorescein -(5,5-Dibromfluorescein -(5,5-Dibromfluor	Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-	42170	grün
asic Violet 14  asic Violet 2  -Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)- mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(2'-methyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-Dibromfluorescein -(5-Dibromfluorescein -(45380 -(45396 -(45405 -(5-Diiodfluorescein -(5-Di	uchsonimmonium		
-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N(N-Dimethyl)-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-diethyl)-advosorimonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N4000 gelb	Basic Violet 14	42510	violett
mino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium -(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(2'-methyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-Dibromfluorescein -(5-Dibromfluorescein -(5-Cid Red 98 -(5	Basic Violet 2	42520	violett
-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N- imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 45100 rot -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 45220 rot -(benyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb -,5-Dibromfluorescein 45370 orange -,4,5,7-Tetrabromfluorescein 45396 orange	2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)-	42735	blau
imethyl-fuchsonimmonium -Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52 -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 -(2-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-oxyfluoron-2-carbonsäure -(5-oxyfluor	amino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium		
-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino- aphthofuchsonimmonium cid Red 52	'-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-	44045	blau
aphthofuchsonimmonium cid Red 52 45100 rot -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-45190 violett -(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 45220 rot chenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb chorphorescein 45370 orange colvent Dye 45396 orange cold Red 98 45405 rot colvent Pye 45396	limethyl-fuchsonimmonium		
cid Red 52 45100 rot -(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)- 45190 violett -(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz cid Red 50 45220 rot -(2"-carboxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb -(3-Dibromfluorescein 45370 orange -(4,5,7-Tetrabromfluorescein 45380 rot -(4,5,7-Tetrabromfluorescein 45405 rot -(4,5,7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45410 rot -(4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot	2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino-	44090	grün
-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz  cid Red 50 45220 rot  chenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb  c,5-Dibromfluorescein 45370 orange  c,4,5,7-Tetrabromfluorescein 45380 rot  colvent Dye 45396 orange  cid Red 98 45405 rot  c,4,5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45410 rot  c,5-Diiodfluorescein 45425 rot  c,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  c,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  c,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  chinophthalon 47000 gelb	aphthofuchsonimmonium		
-(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz  cid Red 50  chenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure  5-Dibromfluorescein  5-Dibromfluorescein  5-Olivent Dye  6-Cid Red 98  5-Cid Red 98  5-	Acid Red 52	45100	rot
cid Red 50       45220       rot         chenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure       45350       gelb         ,5-Dibromfluorescein       45370       orange         ,4,5,7-Tetrabromfluorescein       45380       rot         solvent Dye       45396       orange         acid Red 98       45405       rot         acid Red 98       45410       rot         acid Red 98       45410       rot         acid Red 98       45430       rot         acid Red 98       45430       rot         acid Red 98       45405       rot         acid Red 98       45410       rot         acid Red 98       45430       rot	3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-	45190	violett
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure 45350 gelb  ,5-Dibromfluorescein 45370 orange ,4,5,7-Tetrabromfluorescein 45380 rot Solvent Dye 45396 orange Acid Red 98 45405 rot  45410 rot  455-Diiodfluorescein 45425 rot  2,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  2,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  Chinophthalon 47000 gelb	9-(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz		
,5-Dibromfluorescein 45370 orange ,4,5,7-Tetrabromfluorescein 45380 rot Solvent Dye 45396 orange Acid Red 98 45405 rot 45410 rot 45425 rot 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot Chinophthalon 47000 gelb	Acid Red 50	45220	rot
4,4,5,7-Tetrabromfluorescein       45380       rot         30lvent Dye       45396       orange         4cid Red 98       45405       rot         4',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein       45410       rot         4,5-Diiodfluorescein       45425       rot         2,4,5,7-Tetraiodfluorescein       45430       rot         Chinophthalon       47000       gelb	Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
Solvent Dye 45396 orange 45405 rot 45410 rot 45410 rot 4545.7-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45425 rot 45430 rot 4543	4,5-Dibromfluorescein	45370	orange
Acid Red 98 45405 rot  1',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45410 rot  2,5-Diiodfluorescein 45425 rot  2,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot  Chinophthalon 47000 gelb	2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	rot
7,4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein 45410 rot 45425 rot 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein 45430 rot Chinophthalon 47000 gelb	Solvent Dye	45396	orange
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein  2,4,5,7-Tetraiodfluorescein  45425 rot  45430 rot  Chinophthalon  47000 gelb	Acid Red 98	45405	rot
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein  Chinophthalon  45430 rot  47000 gelb	3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	rot
Chinophthalon 47000 gelb	4,5-Diiodfluorescein	45425	rot
Amiliophicialori	2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	rot
Chinophthalon-disulfosäure 47005 gelb	Chinophthalon	47000	gelb
	Chinophthalon-disulfosäure	47005	gelb

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
	Acid Violet 50	50325	violett
5	Acid Black 2	50420	schwarz
	Pigment Violet 23	51319	violett
	1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	rot
10	3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	grün
	1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	violett
15	1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	violett
13	Acid Violet 23	60730	violett
	1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	grün
20	1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	grün
	Acid Blue 80	61585	blau
	Acid Blue 62	62045	blau
25	N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	blau
	Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	blau
30	Vat Orange 7	71105	orange
30	Indigo	73000	blau
	Indigo-disulfosäure	73015	blau
35	4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	rot
	5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
	Quinacridone Violet 19	73900	violett
40	Pigment Red 122	73915	rot
	Pigment Blue 16	74100	blau
	Phthalocyanine	74160	blau
45	Direct Blue 86	74180	blau
	Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
50	Natural Yellow 6,19; Natural Red 1	75100	gelb
	Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
	Lycopin	75125	gelb
55	trans-alpha-, beta- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
	Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
	Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
60			

1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion         75300         gelb           Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure         75470         rot           Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle         75810         grün           und Chlorophylline         77000         weiß           Aluminium         77000         weiß           Tonerdehydrat         77004         weiß           Wasserhaltige Aluminiumsilikate         77004         weiß           Ultramarin         77007         blau           Pigment Red 101 und 102         77015         rot           Bariumsulfat         77120         weiß           Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer         77163         weiß           Calciumcarbonat         77220         weiß           Calciumsulfat         77231         weiß           Kohlenstoff         77266         schwarz           Pigment Black 9         77267         schwarz           Carbo medicinalis vegetabilis         77288         grün           Chromoxid         77288         grün           Pigment Blue 28, Pigment Green 14         77346         grün           Pigment Metal 2         77400         braun           Eise	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline Aluminium 77000 weiß 77002 weiß Wasserhaltige Aluminiumsilikate 77004 weiß Ultramarin Pigment Red 101 und 102 Rairumsulfat Rismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer Calciumcarbonat Calciumcarbonat Calciumsulfat Rohlenstoff Pigment Black 9 Carbo medicinalis vegetabilis Chromoxid Chromoxid, wasserhaltig Pigment Blue 28, Pigment Green 14 Pigment Metal 2 Gold Eisenoxide und -hydoxide Eisenoxid Eisenoxid Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 Silber Ronox 77280 Reiß Rohlenstoff R	1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Silventy From Strick Proposition       77000       weiß         Aluminium       77002       weiß         Tonerdehydrat       77004       weiß         Wasserhaltige Aluminiumsilikate       77004       weiß         Ultramarin       77007       blau         Pigment Red 101 und 102       77015       rot         Bariumsulfat       77120       weiß         Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer       77163       weiß         Calciumcarbonat       77220       weiß         Calciumsulfat       77231       weiß         Kohlenstoff       77266       schwarz         Pigment Black 9       77267       schwarz         Carbo medicinalis vegetabilis       77268:1       schwarz         Chromoxid       77288       grün         Pigment Blue 28, Pigment Green 14       77346       grün         Pigment Metal 2       77400       braun         Gold       77480       braun         Eisenoxide und -hydoxide       77491       rot         Eisenoxid       77492       gelb         Eisenoxid       77492       gelb         Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat       77510       blau <tr< td=""><td>Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure</td><td>75470</td><td>rot</td></tr<>	Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	rot
Aluminium         77000         weiß           Tonerdehydrat         77002         weiß           Wasserhaltige Aluminiumsilikate         77004         weiß           Ultramarin         77007         blau           Pigment Red 101 und 102         77015         rot           Bariumsulfat         77120         weiß           Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer         77163         weiß           Calciumcarbonat         77220         weiß           Calciumsulfat         77221         weiß           Kohlenstoff         77261         schwarz           Pigment Black 9         77267         schwarz           Carbo medicinalis vegetabilis         77288         grün           Chromoxid, wasserhaltig         77289         grün           Pigment Blue 28, Pigment Green 14         77346         grün           Pigment Metal 2         77400         braun           Eisenoxide und -hydoxide         77489         orange           Eisenoxid         77491         rot           Eisenoxid         77492         gelb           Eisenoxid         77499         schwarz           Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat         77510         blau <td>Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle</td> <td>75810</td> <td>grün</td>	Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle	75810	grün
Tonerdehydrat  Wasserhaltige Aluminiumsilikate  Ultramarin  Pigment Red 101 und 102  Bariumsulfat  Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer  Calciumcarbonat  Calciumsulfat  Kohlenstoff  Pigment Black 9  Carbo medicinalis vegetabilis  Chromoxid  Chromoxid, wasserhaltig  Pigment Blue 28, Pigment Green 14  Pigment Metal 2  Gold  Eisenoxide und -hydoxide  Eisenoxide und -hydoxide  Eisenoxid  Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat  Mangananimoniumdiphosphat  Mangananimoniumdiphosphat  Meiß  77007  Meiß  Weiß  77108  Weiß  77208  Weiß  77208  Weiß  77267  Schwarz  77268  Schwarz  Pigment Blue 28, Pigment Green 14  77346  Grün  77400  Draun  Fisenoxid  77490  Fisenoxid  77491  Fisenoxid  77491  Fisenoxid  Mangananimoniumdiphosphat  Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4)2</sub> · 7 H20  Silber  77820  Weiß	und Chlorophylline		
Wasserhaltige Aluminiumsilikate Ultramarin 77007 blau Pigment Red 101 und 102 Rariumsulfat Rismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer Calciumcarbonat Calciumsulfat Kohlenstoff 77220 weiß Kohlenstoff 77231 weiß Carbo medicinalis vegetabilis Chromoxid Chromoxid, wasserhaltig Pigment Blue 28, Pigment Green 14 Pigment Metal 2 Gold Fisenoxide und -hydoxide Eisenoxid Eisenoxid Fisenoxid Fisenox	Aluminium	77000	weiß
Ultramarin         77007         blau           Pigment Red 101 und 102         77015         rot           Bariumsulfat         77120         weiß           Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer         77163         weiß           Calciumcarbonat         77220         weiß           Calciumsulfat         77231         weiß           Kohlenstoff         77266         schwarz           Pigment Black 9         77267         schwarz           Carbo medicinalis vegetabilis         77268:1         schwarz           Chromoxid         77288         grün           Pigment Blue 28, Pigment Green 14         77346         grün           Pigment Metal 2         77400         braun           Gold         77480         braun           Eisenoxide und -hydoxide         77480         orange           Eisenoxid hydrat         77491         rot           Eisenoxid         77492         gelb           Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat         77510         blau           Pigment White 18         77713         weiß           Mangananimoniumdiphosphat         77742         violett           Manganphosphat; Mn3(PO4)2 · 7 H20         777820	Tonerdehydrat	77002	weiß
Pigment Red 101 und 102         77015         rot           Bariumsulfat         77120         weiß           Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer         77163         weiß           Calciumcarbonat         77220         weiß           Calciumsulfat         77231         weiß           Kohlenstoff         77266         schwarz           Pigment Black 9         77267         schwarz           Carbo medicinalis vegetabilis         77288         grün           Chromoxid         77289         grün           Pigment Blue 28, Pigment Green 14         77346         grün           Pigment Metal 2         77400         braun           Eisenoxide und -hydoxide         77480         braun           Eisenoxid         77491         rot           Eisenoxid         77492         gelb           Eisenoxid         77492         gelb           Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat         77510         blau           Pigment White 18         77713         weiß           Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20         77745         rot           Silber         77820         weiß	Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Bariumsulfat 77120 weiß Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer 77163 weiß Calciumcarbonat 77220 weiß Calciumsulfat 77231 weiß Kohlenstoff 77266 schwarz Pigment Black 9 77267 schwarz Carbo medicinalis vegetabilis 77268 grün Chromoxid 77288 grün Chromoxid, wasserhaltig 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77493 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 77745 rot Silber 77820 weiß	Ultramarin	77007	blau
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer 77163 weiß Calciumcarbonat 77220 weiß Calciumsulfat 77231 weiß Kohlenstoff 77266 schwarz Pigment Black 9 77267 schwarz Carbo medicinalis vegetabilis 77268 grün Chromoxid 77288 grün Chromoxid, wasserhaltig 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Eisenoxide und -hydoxide 77480 orange Eisenoxid 77480 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77493 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 77745 rot Silber 77820 weiß	Pigment Red 101 und 102	77015	rot
Calciumcarbonat Calciumsulfat Kohlenstoff Figment Black 9 Carbo medicinalis vegetabilis Chromoxid Chromoxid, wasserhaltig Pigment Blue 28, Pigment Green 14 Pigment Metal 2 Gold Fisenoxid	Bariumsulfat	77120	weiß
Calciumsulfat  Kohlenstoff  77266  Kohlenstoff  77267  Pigment Black 9  77267  Carbo medicinalis vegetabilis  Chromoxid  77283  Chromoxid  77289  Pigment Blue 28, Pigment Green 14  Pigment Metal 2  Gold  77480  Fisenoxide und -hydoxide  Eisenoxid  Eisenoxid  Fisenoxid  Fisen	Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Kohlenstoff  Kohlenstoff  Pigment Black 9  77267  Schwarz  Carbo medicinalis vegetabilis  Chromoxid  Chromoxid, wasserhaltig  Pigment Blue 28, Pigment Green 14  Pigment Metal 2  Gold  Fisenoxide und -hydoxide  Eisenoxid  Eisenoxid  Fisenoxid  Tives  Fisenoxid  Tives	Calciumcarbonat	77220	weiß
Pigment Black 9 77267 schwarz Carbo medicinalis vegetabilis 77268:1 schwarz Chromoxid 77288 grün Chromoxid, wasserhaltig 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 77745 rot Silber	Calciumsulfat	77231	weiß
Carbo medicinalis vegetabilis 77268:1 schwarz Chromoxid 77288 grün 77289 grün Chromoxid, wasserhaltig 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxid 77491 rot Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 777820 weiß	Kohlenstoff	77266	schwarz
Chromoxid 77288 grün 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxidhydrat 77492 gelb Eisenoxid 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77745 rot Silber 77820 weiß	Pigment Black 9	77267	schwarz
Chromoxid, wasserhaltig 77289 grün Pigment Blue 28, Pigment Green 14 77346 grün Pigment Metal 2 77400 braun Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxidhydrat 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 77745 rot Silber 77820 weiß	Carbo medicinalis vegetabilis	77268:1	schwarz
Pigment Blue 28, Pigment Green 14  Pigment Metal 2  Gold  Gold  Fisenoxide und -hydoxide  Eisenoxid  Eisenoxid  Fisenoxid	Chromoxid	77288	grün
Pigment Metal 2 77400 braun  Gold 77480 braun  Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange  Eisenoxid 77491 rot  Eisenoxidhydrat 77492 gelb  Eisenoxid 77499 schwarz  Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau  Pigment White 18 77713 weiß  Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett  Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H20 77745 rot  Silber 77820 weiß	Chromoxid, wasserhaltig	77289	grün
Gold 77480 braun Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Eisenoxidhydrat 77492 gelb 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7$ H20 77745 rot Silber 77820 weiß	Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Eisenoxide und -hydoxide 77489 orange Eisenoxid 77491 rot Fisenoxidhydrat 77492 gelb 77492 gelb 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Pigment Metal 2	77400	braun
Eisenoxid 77491 rot Eisenoxidhydrat 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Gold	77480	braun
Eisenoxidhydrat 77492 gelb Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Eisenoxide und -hydoxide	77489	orange
Eisenoxid 77499 schwarz Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7$ H20 77745 rot Silber 77820 weiß	Eisenoxid	77491	rot
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat 77510 blau Pigment White 18 77713 weiß Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Pigment White 1877713weißMangananimoniumdiphosphat77742violettManganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745rotSilber77820weiß	Eisenoxid	77499	schwarz
Mangananimoniumdiphosphat 77742 violett Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat	77510	blau
Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H20$ 77745 rot Silber 77820 weiß	Pigment White 18	77713	weiß
Silber 77820 weiß	Mangananimoniumdiphosphat	77742	violett
	Manganphosphat; Mn₃(PO₄)₂ · 7 H20	77745	rot
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer 77891 weiß	Silber	77820	weiß
	Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
	Zinkoxid	77947	weiß
5	6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
	Zuckerkulör		braun
	Capsanthin, Capsorubin		orange
10	Betanin		rot
	Benzopyryliumsalze, Anthocyane		rot
15	Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
	Bromthymolblau		blau
	Bromkresolgrün		grün
20	Acid Red 195		rot

[0069] Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen: 2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin,, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure,, Aluminiumsalz der 8-Amino-2-phenylazo-1-naphtol-3,6-disulfonsäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminiumsalz des (N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl- (2-sulfophenyl) -methylen-(N-ethyl-N-psulfo-benzyl)Δ<sup>2,5</sup>-cyclohexadienimin, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorindigo, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77 492), Manganammoniumdiphosphat, Ultramann, Chromoxid und Chromhydroxid, Eisenhexacyanoferrat und Titandioxid.

[0070] Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakte, β-Carotin oder Cochenille.

35

40

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.

2. "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und "Perlmutt" (vermahlene Muschelschalen)

3. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid (BiOCl)

4. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer/Metalloxid

[0071] Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteihaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

[0072] Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

50

55

60

Gruppe	Belegung / Schichtdi- cke	<u>Farbe</u>	
Silberweiße Perlglanzpig- mente	TiO <sub>2</sub> : 40 – 60 nm	silber	5
Interferenzpigmente	TiO <sub>2</sub> : 60 – 80 nm	gelb	
	TiO <sub>2</sub> : 80 – 100 nm	rot	
	TiO <sub>2</sub> : 100 – 140 nm	blau	10
	TiO <sub>2</sub> : 120 – 160 nm	grün	
Farbglanzpigmente	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bronze	15
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kupfer	
	Fe₂O₃	rot	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotviolett	20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotgrün	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz	25
Kombinationspigmente	TiO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Goldtö-	
Kompinationspigmente	1102710203	ne	
	TiO <sub>2</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grün	30
	TiO <sub>2</sub> / Berliner Blau	tiefblau	]
	TiO <sub>2</sub> / Carmin	rot	]
<u> </u>			35

[0073] Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

[0074] Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel ("Ronaspheren"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

[0075] Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO<sub>2</sub> hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

[0076] Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard/Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihrer Partikelgröße von 40–180 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

[0077] Besonders vorteilhaft sind femer auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard/Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

[0078] Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0079] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen lassen sich problemlos üblichen kosmetischen Zubereitungen, vorteilhaft Lichtschutzzubereitungen, aber auch gewünschtenfalls anderen Zubereitungen, beispielsweise pharmazeutischen Zubereitungen einverleiben.

[0080] Es ist erfindungsgemäß insbesondere äußerst vorteilhaft, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. kosmetische oder topische dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff zur kosmetischen oder dermatologischen Behandlung oder Prophylaxe unerwünschter Hautzustände zu verwenden.

[0081] Die Gesamtmenge an Cyclodextrinen, insbesondere β-Cyclodextrin und/oder γ-Cyclodextrin in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,05-20,0 Gew.-%, bevorzugt

0,5-10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0082] Es ist von Vorteil, Gewichtsverhältnisse zwischen mindestens einem Cyclodextrin einerseits und mindestens einem Füllstoff andererseits aus dem Bereich von 50: 1 bis 1:50, vorteilhaft aus dem Bereich von 10: 1 bis 1:50, insbesondere vorteilhaft 2: 1 bis 1:2 zu wählen.

[0083] Die erfindungsgemäß verwendete Kombination aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Füllstoff wird im Rahmen dieser Schrift auch kollektiv als "erfindungsgemäßer Wirkstoff" oder "erfindungsgemäß verwendeter Wirkstoff" oder "erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombination" bezeichnet bzw. mit sinnverwandten Bezeichnungen belegt.

[0084] Erfindungsgemäß können die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0-5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen.

[0085] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend Komplexbildner zuzufügen. [0086] Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik, Durch die

Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer können beispielsweise unerwünschte chemische

Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.

[0087] Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, daß die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

[0088] Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HO-EDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexan-

tetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

[0089] Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,05-2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

[0090] Zur Anwendung werden die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen erfindungsgemäß in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

[0091] Erfindungsgemäß können kosmetische und dermatologische Zubereitungen in verschiedenen Formen vorliegen. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn sie eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), darstel-

[0092] Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen. [0093] Erfindungsgemäß können die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdikkungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchhaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung

wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate. [0094] Insbesondere können erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen auch mit anderen Antioxidantien

und/oder Radikalfängern kombiniert werden.

[0095] Vorteilhaft werden solche Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Amino--säuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, Y-Li-

noleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure),

Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Übichinon und Übichinol und deren Derivate, Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate (z. B. a-Glycosylrutin), Ascorbinsäure

und deren Derivate, insbesondere Ascorbylpalmitat, Ascorbylphosphat und verwandte Verbindungen, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO4) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid)

und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0096] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,025-20 Gew.-%, insbesondere 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0097] Sofern Ascorbinsäure und/oder deren Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 -10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0098] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0099] Erfindungsgemäß sind Emulsionen vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

[0100] Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;

15

- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

[0101] Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylstearat, Erucyloleat, Erucyloleat, Erucyloleat, Erucyloleat, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

[0102] Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silkonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

[0103] Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

[0104] Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub> Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

[0105] Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus  $C_{12-15}$ -Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus  $C_{12-15}$ -Alkylbenzoat und lsotridecylisononanoat sowie Mischungen aus  $C_{12-15}$ -Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

[0106] Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

[0107] Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

[0108] Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

[0109] Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

[0110] Die wäßrige Phase der Zubereitungen gemäß der Erfindung enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, beziehungsweise aus der Gruppe der sogenannten Pemulene, beispielsweise

Pemulene der Typen TR-1, TR-2, jeweils einzeln oder in Kombination.

[0111] Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

[0112] Emulsionen gemäß der Erfindung enthalten vorteilhaft z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Emulgatoren, wie sie üblicherweise verwendet werden.

[0113] Als Emulsionen vorliegende Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten gegebenenfalls besonders vorteilhaft einen oder mehrere zusätzliche O/W-Emulgatoren. Solche O/W-Emulgatoren können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropox-

- ylierten Produkte, z. B.:
  - der Fettalkoholethoxylate
  - der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
  - der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel
- 15 R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel
  - R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)n-H,
  - der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel
  - $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-R'$ ,
- 20 der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel
  - $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-C(O)-R',$
  - der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester
  - der ethoxylierten Sorbitanester
  - der Cholesterinethoxylate
- 25 der ethoxylierten Triglyceride
  - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
  - R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>- CH<sub>2</sub>-COOH und n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
  - der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
  - der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel
- $R-O-(-CH_2-CH_2-O-)_n-SO_3-H$ 
  - der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel
  - R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel
  - R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-R',
- der propoxylierten Wollwachsalkohole,
  - der veretherten Fettsäurepropoxylate
  - R-COO-(-CH2-CH(CH3)-O-)n-R',
  - der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
  - R-COO-(-CH2-CH(CH3)-O-)n-C(O)-R',
- 40 der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
  - R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
    - der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester
    - der propoxylierten Sorbitanester
    - der Cholesterinpropoxylate
  - der propoxylierten Triglyceride
    - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
    - R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)O-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH
    - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel
    - R-O-(-CH2-CH(CH3)-O-)n-SO3-H
- 50 der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
  - $R-O-X_n-Y_m-H$ ,
  - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel
  - $R-O-X_n-Y_m-R'$
  - der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
- 55 R-COO-X<sub>n</sub>-X<sub>m</sub>-R',

- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
- R-COO-X<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-H.
- [0114] Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11–18, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5–15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoal-kylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.
  - [0115] Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:
  - Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (St

DE 101 41 083 A 1	
ethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-20),	5
Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20).	10
Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)-isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20),	
Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12). Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethyle	15
ethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Ceteareth-20), [0116] Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:	20
Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)-isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol	25
(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat [0117] Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat ver-	30
wendet werden.  [0118] Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1–4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.  [0119] Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.  [0120] Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides ver-	35
wendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze)  [0121] Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.	40
[0122] Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmono-palmitat, Polyethylenglycol(20)-sorbitanmonoleat zu wählen.  [0123] Als Emulsionen vorliegende Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten aber auch gegebenenfalls vorteil-	45
haft einen oder mehrere zusätzliche W/O-Emulgatoren. Als solche vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden: Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/	50
oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Ato-	55
men. [0124] Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonostearat, Glycerylmonostearat, Glycerylmonostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonoisostearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether	60
(Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.  [0125] Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-	65

.\_

schen Gelen vorzugweise ein Polyacrylat ist.

alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholi-

[0126] Vorteilhaft können Zubereitungen gemäß der Erfindung außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im

UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

- 5 [0127] Enthalten die Zubereitungen gemäß der Erfindung UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z. B.:
  - 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
  - 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethyiamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
    - Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
    - Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
    - Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
    - Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
    - 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

#### [0128] Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z. B.:

10

15

20

25

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entprehenden 10-Sulfato-verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure) bezeichnet.
- [0129] Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.
- [0130] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.
- [0131] Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.
- [0132] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination von erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.
- [0133] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination aus erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination aus erfindungsgemäßen Wirkstoffen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.
- [0134] Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.
- [0135] Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.
- [0136] Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampoonierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampoonierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel.
- [0137] Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektroyte, Substanzen gegen das Fetten

der Haare.

[0138] Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali-(unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

[0139] Die Anionen werden gemäß der Erfindung bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

[0140] Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampoonierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampoonierungsmittel vorliegen.

[0141] Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z. B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampoonierung, zwischen zwei Shampoonierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z. B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann.

[0142] Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoteres Polymer oder auch Gemische derselben, sowie erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z. B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

[0143] Erfindungsgemäß können kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffen und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z. B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypthylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglycolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z. B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

[0144] Vorzugsweise beträgt die Menge an erfindungsgemäßem Wirkstoff in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
[0145] Wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate gemäß der Erfindung können anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweise

40

50

- herkömmliche Seifen, z. B. Fettsäuresalze des Natriums
- Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate
- Sulfoacetate
- Sulfobetaine
- Sarcosinate
- Amidosulfobetaine
- Sulfosuccinate
- Sulfobemsteinsäurehalbester
- Alkylethercarboxylate
- Eiweiß-Fettsäure-Kondensate
- Alkylbetaine und Amidobetaine
- Fettsäurealkanolamide
- Polyglycolether-Derivate

[0146] Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gewünschtenfalls einen oder mehrere Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 und 94 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0147] Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampoonierungsmittel darstellen, enthalten neben einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßem Wirkstoff vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls einen erfindungsgemäßes Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 94 Gew.-% in dem Shampoonierungsmittel vorliegen.

[0148] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten außer gegebenenfalls den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

[0149] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

[0150] Vorzugsweise beträgt die Menge an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen in diesen Zubereitungen 0,1–20 Gew.-%, bevorzugt 0,5–10 Gew.-%, insbesondere 1,0–5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

Zubereitungen

[0151] Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in kos-

10 metische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

[0152] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen. Der Retinol- $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplex ist gemäß der Offenbarung in EP 867 175 erhältlich.

Beispielrezepturen Stifte

NCI	Lippen-	Abdeck-	Foun-	Sonnen-	Lippen-
	stift	stift	dation	schutz-	stift
			Stift	stift	
Rizinusöl	ad.100				3,0
Capryl-/Caprinsäure Triglycerid	20,0	5,0	5,0	8,0	3,0
Octyldodecanol	20,0	5,0	5,0	8,0	6,0
Paraffinöl					1,0
Pentaerythrityl Tetraisostearat		4,0		8,0	
Carylylcarbonat			5,0		
sopopylpalmitat					2,0
lojobaöl	6,0	1,0	1,0	1,0	1,0
anolin Öl	5,0				1,0
Simethicon		0,5	0,5		0,5
PEG-45/ Dodecyl Glycol Co-		3,5	2,0	2,0	2,0
oolymer					
Polyglyceryl-3 Diisostearat	3,7		1,5	2,0	2,4
Bis-Diglyceryl Polyacyladipat-2		2,0			
Cetearyl Alkohol	6,0			1,0	
Cetylpalmitat	7,5				1,0
C16-36 Alkyl Stearat		1,0	2,0	1,0	
C18-38 Alkyl Hydroxystearoyl					
Stearat					
C20-40 Alkyl Stearat	16,0	8,0	8,0	9,0	8,0
Carnaubawachs		1,5	0,5	2,0	2,0
Bienenwachs	6,0				
PVP / Eicosen Copolymer				1,0	0,2
Butyl Methoxydibenzoylmethar	า			1,0	
mikronisiertes Titandioxid		2,0	1,0	4,0	
4-Methylbenzyliden Campher				3,6	2,0
Octyl Methoxycinnamat	3,0	2,0	2,0	3,6	2,5

Nylon-12		3,0			
BiOCl3			3,0		
Bornitrid				3,0	1,0
Lauroyl Lysin	0,5	0,5			
Polymethylsilsesquioxan			0,5	1,0	
PMMA		6,0	3,0		
Interferenz Pigmente	0,8		1,0		
Titandioxid, Cl 77891	1,0	5,0	3,6	1,2	
Eisenoxide CI 77491, 77492,	1,26	3,6	1,8	8,0	
77499					
D&C Rot 7	1,9				0,6
D&C Rot 6					0,2
FD&C Blau 1					0,05
D&C Rot 21	0,05				
FD&C Gelb 6					0,2
D&C Rot 28	0,05				
D&C Rot 34	8,0				0,5
Diammonium Citrat	0,08				
Cyclodextrin	0,5			5,0	2,0
Cyclodextrin - Retinol Komplex			4,0		
(Cavamax W8 Retinol, Fa. Wa-					
cker)		,			
Cyclodextrin - Q10 Komplex		10,0			
(Cavamax W8 Q10, Fa. Wa-					
cker)					
Zitronensäure	0,05		0,05		10
Glycerin			10		<del></del>
Panthenol				1,0	· 
Parfum, Konservierungsmittel,	q.s	q.s	q.s	q.s	q.s
BHT, Neutralisationsmittel, Se-					
questriemittel					
Wasser	2,5	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

### Beispielrezepturen O/W Emulsionen

Inhaltsstoffe	1	2	3	4	5	6	
PEG-40 Stearat	1,5	2,0					
PEG-100 Stearat		-				0,5	
Gylceryl Stearat	0,5	1,2			1,2	3,0	
Ceteareth-20	1,0						
Polyglyceryl-3 Methylglucose Stearat				3,5			
Sorbitan Stearat				1,5	0,5		
Stearinsäure	2,0				3,5	2,2	
Glyceryl Stearat Citrat			3,5				
Cetyl Alkohol	0,5	2,0	0,75	1,0			
Cetylpalmitat		1,0				2,0	
Veegum K = Mg-Al-Silikat	0,8					1,0	
Xanthan Gummi	0,2					0,3	
Carbomer		0,3	0,2				
Hydroxyethylcellulose	0,2			0,1			
Capryl- / Caprinsäure Triglycerid			2,0	3,0		2,0	
Dicaprylylether		3,0	2,0	3,0		3,0	
Octyldodecanol				3,0			
Dimethicon	3,0	2,0		3,0		3,0	
Cyclomethicon			4,0	3,0			
C12-C15 Alkyl Benzoat	2,0						
Cetearyloctanoat	2,0						
Squalan	1,0				1,0	6,0	
PPG –15 Stearylether	2,0	2,0	3,0				
Vaseline							
Hydrierte Kokosglyceride	2,0				2,0		
Hydrierte Polydecen		2,0				2,2	
Stearyl Dimethicon	9,0				1,0	1,0	
Bienenwachs					3,0		
Carnaubawachs	<del> </del>				3,0		

	Paraffinwachs					4,0	
ŀ	Octyl Methoxy Cinnamat	2,0	2,0	2,0			
5	mikronisiertes Titandioxid			2,0			
	Butyl Methoxy Dibenzoylmethan			0,5			
10	Distärke Phosphat			4,0			
	Nylon-12				5,0		
	Kaolin				1,0		2,0
15	Talkum		1,0			5,0	
	Natrium Stärke Octenylsuccinat	1,5					
20	Eisenoxide Cl 77491, 77492, 77499	1,2			2,6	8,0	
20	Titandioxid, Cl 77891	3,8			4,5		
	Ultramarin, CI 77007	0,5			0,6	2,0	2,0
25	Chromoxid, Cl 77288					0,6	
	Interferenz Pigmente	0,8	3,0	6,0			4,0
	Polymethylsilsesquioxan					1,0	
30	Cyclodextrin	5,0				2,0	
	Cyclodextrin - Retinol Komplex (Ca-		10,0		5,0		
35	vamax W8 Retinol Komplex, Fa. Wa-						
	cker)						
	Cyclodextrin - Q10 Komplex (Cava-			6,0			2,0
40	max W8 Q10 Komplex, Fa. Wacker)						
	Glycerin	2,0	2,0	5,0	10,0	3,0	5,0
	PVP Copolymer					3,0	1,0
45	Parfum, Antioxidans, Neutralisations-	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	mittel, Sequestriermittel, Konservie-				'		
50	rungsmittel					1.400	- 1 400
	Wasser	ad 100					

#### W/O-Emulsionen

	1	2	3	4	5	
Triglycerinisostearat	1,0			2,0		
Diglycerindipolyhydroxystearat	3,0			3,0		
PEG-30 Dipolyhydroxystearat		3,0	***	Market State of State	5,0	
Cetyldimethiconcopolyol			2,5	***	1,0	
Paraffinöl	12,5	10,0	8,0	5,0	17,5	
Vaseline	8,0	6,0	5,0	12,0	2,5	
hydrierte Kokosglyceride	2,0	1,0	2,5	5,0	0,25	
Decyloleat	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25	
Octyldodecanol	0,5	1,0	0,75	3,0	0,25	
Aluminiumstearat	0,4	0,3	0,6	1,0	0,05	
Magnesiumstearat	0,1	0,05	0,15	0,5	1,0	
hydriertes Rizinusöl	0,5	0,75	1,0	2,5	5,0	
Cyclomethicon	1,0	1,0	3,0	5,0	1,0	
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,3	1,0	1,25	3,0	
Capryl/Caprinsäuretriglycerid	3,0	5,0	5,0	6,5	10,0	
Magnesiumsulfat	0,5	0,6	0,5	0,7	1,0	
Glycerin	3,0	5,0	10,0	15,0	1,5	
Ethanol	2,0		5,0			
Cyclodextrin	2,0	<del>                                     </del>		10,0		
Cyclodextrin – Retinol Komplex		5,0			10,0	
Cyclodextrin - Q10 Komplex			5,0			
Natrium Stärke Octenylsuccinat	0,25				0,75	
Nylon-12		2,0				
Bornitrid				5,0		
Dimethicon / Vinyl Dimethicon Cross-			3,0			
polymer	1					

Titandioxid, Cl 777891	3,6	4,0	3,6	2,2	5,2
Eisenoxide, CI 77491, 77492, 77499	2,2	2,2	2,2	1,2	2,8
Ultramarin; CI 77007	0,4	0,4	0,4		0,4
Parfum, Konservierungsmittel, Zitro- nensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100				

15

5

10

#### Gele, Tonics

5 3 2 4 1 20 2,0 PEG-8 1,0 PEG-40 Hydrogeniertes Rizinusöl 1,0 0,5 2,0 Phenylbenzimidazol Sulfonsäure Hydroxypropylethyl Cellulose 0,5 0,7 0,2 Carbomer 30 0,5 Xanthan Gum 1,0 0,2 Aristoflex AVC 5,0 1,5 5,0 3,0 5,0 35 Glycerin 1,0 Propyleneglycol 1,0 2,0 2,0 Ethanol 40 10,0 2,0 Cyclodextrin 10,0 Cyclodextrin - Retinol Komplex 5,0 45 Cyclodextrin - Q10 Komplex 5,0 0,5 0,5 Karminrot, Cl 75470 50 0,15 0,12 0,20 0,05 CI 14720 0,1 0,1 0,2 CI 19140 0,23 0,23 0,02 CI 28440 55 Parfum, Konservierungsmittel, Zitroq.s. q.s. q.s. q.s. q.s. nensäure, Sequestriermittel, Antioxi-60 dantien ad 100 ad 100 ad 100

65

Wasser

ad 100

ad 100

#### Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem anorganischen Pigment auf der Haut 2. Verwendung von Wirkstoffkombinbationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem anorganischen Pigment zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringerter Klebrigkeit	5					
bzw. Schmierigkeit.  3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gewichtsverhältnisse zwischen mindestens einem Cyclodextrin einerseits und mindestens einem anorganischen Pigment andererseits aus dem Bereich von 50:1 bis 1:50, vorteilhaft aus dem Bereich von 10:1 bis 1:50, insbesondere vorteilhaft 2:1 bis 1:2 gewählt werden.	10					
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Cyclodextrinen, ins sondere β-Cyclodextrin und/oder γ-Cyclodextrin in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereit gen aus dem Bereich von 0,05–20,0 Gew%, bevorzugt 0,5–10,0 Gew% gewählt wird, bezogen auf das Gesagewicht der Zubereitungen.  5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an mindestens einem organischen Pigment in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich 0,05–20,0 Gew%, bevorzugt 0,5–10,0 Gew% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen						
	20					
	25					
	30					
	3:					
	4					
	4.					
	5					
	5					
	6					